

AUSLEGESCHRIFT 1 094 457

F 28797 IVb/39c

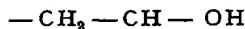
ANMELDETAG: 27. JUNI 1959

BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER
AUSLEGESCHRIFT: 8. DEZEMBER 1960

1

Das Patent 1 081 229 betrifft ein Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher modifizierter Polyvinylalkohole, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Ppropfpolymerisat von einem oder mehreren Vinylresten und gegebenenfalls anderen mit Vinylresten mischpolymerisationsfähigen Verbindungen auf Polyalkylenglykolen einer sauren oder alkalischen, vollständigen oder teilweisen Verseifung bzw. Umesterung unterwirft.

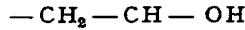
Unter modifizierten Polyvinylalkoholen im Sinne des Hauptpatentes werden wasserlösliche polymere Verbindungen verstanden, die mindestens zu 50 Gewichtsprozent aus den Einheiten



bestehen.

Die auf diese Weise erhaltenen Produkte, in denen die Ppropfstruktur des als Ausgangsmaterial verwendeten Ppropfpolymerisates völlig erhalten bleibt, besitzen eine ganze Reihe neuer, technisch sehr wertvoller Eigenschaften.

Es wurde nun gefunden, daß man hochwertige, wasserlösliche Verseifungs- bzw. Umesterungsprodukte erhält, wenn weniger als 50 Gewichtsprozent des modifizierten Polyvinylalkohols aus den Einheiten



bestehen.

Vorzugsweise werden diese Produkte bei der partiellen Verseifung bzw. Umesterung von solchen Ppropfpolymerisaten erhalten, die durch Polymerisation von Vinylresten in Gegenwart von Polyäthylenglykolen dargestellt wurden, aber auch von solchen, die in Gegenwart oxäthylierter Polypropylenglykole und höherer Homologer des Polypropylenglykols hergestellt wurden.

Die Verseifung bzw. Umesterung wird dabei nach den bekannten Verfahren in Gegenwart von Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen, z. B. Methanol oder Methanol-Wasser, charakteristisch oder auch kontinuierlich, gegebenenfalls in inerter Atmosphäre, z. B. in Gegenwart von Stickstoff, durchgeführt.

Bei der alkalisch geführten Verseifung bzw. Umesterung dient z. B. in Methanol gelöstes Natrium- oder Kaliumhydroxyd als Katalysator. Es genügt im allgemeinen ein Alkalizusatz in katalytischen Mengen. Man kann die Verseifung bei Zimmertemperatur oder auch bei höheren Temperaturen vornehmen.

Die Festlegung eines gewünschten Verseifungsgrades kann üblicherweise einmal durch Varierung der katalytischen Alkalimengen erfolgen, zum anderen durch Unterbrechung der Verseifungsreaktion im gewünschten Stadium mittels Zusatz geringer Mengen Säuren zwecks Neutralisation des Alkalikatalysators.

Es ist aber auch möglich, entsprechend teilverseifte Produkte dadurch zu erhalten, daß man die unterschied-

5

Verfahren zur Herstellung
modifizierter Polyvinylalkohole

Zusatz zum Patent 1 081 229

Anmelder:

Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft
vormals Meister Lucius & Brüning,
Frankfurt/M., Brüningstr. 45

15 Dr. Karl-Heinz Kahrs, Frankfurt/M.,
und Dr. J. Wolfgang Zimmermann,
Frankfurt/M.-Unterliederbach,
sind als Erfinder genannt worden

20 2
liche Verseifungsgeschwindigkeit von verschiedenen mischpolymerisierten Vinylresten ausnützt. Man geht dazu
25 z. B. von einem Ppropfmischpolymerisat Vinylformiat—
Vinylstearat aus, das in Gegenwart von Polyalkylenglykol
hergestellt wurde.

Weiterhin lassen sich auch die bekannten Verfahren der
25 Verseifung bzw. Umesterung im sauren Medium, z. B. in
30 Gegenwart von Schwefelsäure, auf die hier beanspruchte
Herstellung modifizierter Polyvinylalkohole anwenden,
gegebenenfalls in Kombination mit einer gleichzeitigen
oder nachträglichen teilweisen Acetalisierung des Ver-
seifungsproduktes.

35 Die vorliegende Erfindung behandelt die Herstellung
solcher modifizierter Polyvinylalkohole, die auf Grund
ihrer Ppropfstruktur Einheiten von Polyalkylenglykol und
die außerdem hydrophobe organische Reste, z. B.
40 Polyvinylacetatreste, eingebaut enthalten, und zwar beide
Komponenten in solchen Gewichtsverhältnissen, daß der
Anteil der durch Verseifung entstandenen Polyvinyl-
alkoholeinheiten im Makromolekül weniger als 50 Ge-
wichtsprozent beträgt.

45 Die untere Grenze dieses Gehaltes an Polyvinylalkohol-
einheiten ist dadurch charakterisiert, daß die erhaltenen
modifizierten Polyvinylalkohole zumindest in kaltem
Wasser, z. B. Wasser von 10°C, löslich sein sollen.

Diese Bedingung ist weitgehend abhängig von der Art
und der Menge des im Ausgangspropfpolymerisat ent-
50 haltenen Polyalkylenglykols sowie vom Gehalt an hydro-
phoben Resten im Verseifungsprodukt.

Das Vorhandensein von chemisch gebundenem Poly-
alkylenglykol im Ausgangspropfpolymerisat gestattet im
daraus durch Verseifung bzw. Umesterung hergestellten

modifizierten Polyvinylalkohol die Belassung bzw. den Einbau von ungewöhnlich großen Mengen an hydrophoben organischen Resten, ohne daß die Wasserlöslichkeit verlorengreht.

Überraschenderweise wird die Wasserlöslichkeit der erfundungsgemäßen Produkte durch die hydrophoben Reste nicht beeinträchtigt, sondern sogar erheblich gefördert; wenn allerdings der Gewichtsanteil der hydrophoben organischen Reste im Makromolekül bestimmte Werte überschreitet, kommt es zur Ausbildung von Trübungsscheinungen beim Erwärmen der wässrigen Lösungen.

Die beim erfundungsgemäßen Verfahren als Ausgangsmaterial eingesetzten Ppropfpolymerivate werden gemäß Verfahren der deutschen Patentanmeldung F 25494 IV b/39c (jetzt deutsche Auslegeschrift 1 077 430) hergestellt durch Polymerisation in homogener Phase von Vinyl-estern, wie Vinyl-acetat, -propionat, -butyrat, -stearat, allein oder in Gemischen miteinander mit oder ohne weitere mischpolymerisationsfähige Verbindungen, vorzugsweise von Vinylacetat, in Gegenwart von Polyäthylenglykolen und seinen Derivaten, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Lösungsmitteln. Als Polyäthylenglykole können verwendet werden vorzugsweise wasserlösliche Typen vom Molekulargewicht 10 000 bis zu mehreren Millionen, weiterhin wasserlösliche Derivate dieser Polyäthylenglykole, z. B. beiderseits oder einfach an den Endhydroxylgruppen verätherte oder veresterte Polyäthylenglykole, darunter besonders oxäthylierte Polypropylenglykole und entsprechende Homologe. Auch Derivate, bei denen eine oder beide Hydroxylgruppen substituiert sind durch mono- oder polyfunktionelle Amine oder Amide, ferner wasserlösliche Umsetzungsprodukte mit Mono- oder Polyisocyanaten kommen in Frage.

Die im Ausgangsppropfpolymerat gebunden gewesenen Mengen an Polyäthylenglykol oder Polyäthylenglykolderivat bleiben im Verseifungsprodukt vollständig erhalten.

Die neuen modifizierten Polyvinylalkohole haben technisch sehr wertvolle Eigenschaften:

Sie eignen sich vorzüglich als oberflächen- und grenzflächenaktive Stoffe, z. B. als Schutzkolloid für die Dispersionspolymerisation und als Ausgangsstoff für die Herstellung von Schaumstoffen, wie Schwämmen.

Mit großem Vorteil kann man die neuen modifizierten Polyvinylalkohole als Material für die Herstellung weicher, leicht wasserlöslicher, klar durchsichtiger Folien verwenden, die sich sowohl aus Lösung als auch thermoplastisch verarbeiten lassen.

Weitere Anwendungsgebiete ergeben sich auch auf dem Textilhilfsmittelsektor als Schlichte- und Appreturmittel, ferner in der Kosmetik.

Beispiel 1

Herstellung des hier nicht beanspruchten Ausgangs-Ppropfpolymerats

In einer Glasflasche mit aufgesetztem Rückflußkühler und Tropftrichter werden 5 bis 10 Gewichtsteile einer Lösung aus

160 Gewichtsteile Vinylacetat
40 Gewichtsteile Polyäthylenglykol vom Molekulargewicht 25 000
4 Gewichtsteile Dibenzoylperoxyd

durch Erwärmen auf dem Wasserbad bei 80°C anpolymerisiert.

Nach Beginn der Polymerisation wird die restliche Lösung im Laufe von etwa 2 Stunden zugetropft. Zur Auspolymerisation wird die Badtemperatur nach Beendi-

gung des Zulaufs des Polymerisationsgemisches 1 bis 2 Stunden lang auf 90°C gesteigert, wobei der Rückfluß aufhört. Anschließend wird bei dieser Temperatur nicht umgesetztes Monomeres durch Anlegen eines pulsierenden 5 Vakuums entfernt.

Man erhält 198 Gewichtsteile eines klaren, farblosen Ppropfpolymerats vom K-Wert (nach Fikentscher, Cellulosechemie, Bd. 13, S. 58 [1932]) 45 (1%ig in Äthylacetat gemessen).

Partielle Verseifung bzw. Umesterung

350 Gewichtsteile des oben erhaltenen Ppropfpolymerates werden gelöst in 641 Gewichtsteilen Methanol und 9 Gewichtsteilen Wasser.

In diese Lösung werden unter Röhren bei 25°C 37 Gewichtsteile einer 5gewichtsprozentigen methanolischen Natronlauge gegeben.

Das Gemisch wird bei 30°C etwa 1 Stunde bis zum Beginn der Verdickung gerührt. Danach wird der Rührer gestoppt und das gebildete Gel 4 Stunden bei 30°C gehalten.

Anschließend wird in das Gel reiner Wasserdampf eingeblasen, der Rührer wieder in Gang gesetzt und so lange mit Wasserdampf destilliert, bis alles organische Lösungsmittel aus dem Reaktionskessel entfernt ist und eine wässrige Lösung des Verseifungsproduktes von etwa 25 Gewichtsprozent entstanden ist.

Zusammensetzung des Verseifungsproduktes:

30 Polyvinylacetateinheiten
im Makromolekül 25 Gewichtsprozent
Polyvinylalkoholeinheiten
im Makromolekül 43 Gewichtsprozent
Polyäthylenglykoleinheiten
im Makromolekül 32 Gewichtsprozent

Beispiel 2

Nach der im Beispiel 1 beschriebenen und hier nicht beanspruchten Arbeitsweise wird ein Ppropfpolymerat hergestellt aus

50 Gewichtsteilen Vinylacetat
49 Gewichtsteilen oxäthylierten Polypropylenoxyds nachstehender Kennzahlen:
Molgewicht etwa 5 000
OH-Zahl 23
Oxäthylgehalt etwa 70%
Molekulargewicht des eingesetzten Polypropylenoxyds: 2000
1 Gewichtsteil Dibenzoylperoxyd

Dieses Ppropfpolymerat wird gereinigt, indem man eine 10%ige wässrige Lösung davon auf etwa 70°C erhitzt, das sich abscheidende Produkt abtrennt, mit heißem Wasser wäscht und bei Zimmertemperatur im Vakuum 55 trocknet.

Verseifung bzw. Umesterung

100 Gewichtsteile des obigen Produktes werden in 180 Gewichtsteilen Methanol gelöst, 2,6 Gewichtsteile 60 Wasser und dann 12 Gewichtsteile 5%ige methanolischen Natriumhydroxyds hinzugefügt. Bei 30°C wird das Reaktionsgemisch 5 Stunden gerührt. Dabei entsteht nach 1 Stunde eine viskose Phase, die jedoch nicht so hochviskos ist, daß die Rührung abgestellt werden muß. Beim Abkühlen auf Zimmertemperatur wird ein Gel erhalten, in das Wasserdampf eingeblasen wird, wobei unter Abdampfen des Methanols und Methylacetats eine klare wässrige Lösung entsteht. Das Produkt wird aus der wässrigen Lösung durch Eindampfen isoliert und im 70 Vakuum bei 40°C zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Gehalt des Produktes an Vinylalkoholgruppen im Makromolekül = 27,3 Gewichtsprozent.

Beispiel 3

Die hier nicht beanspruchte Herstellung des Ausgangspfropfpolymerisates geschieht wie folgt:

In einem Kessel mit Rührer und Rückflußkühler werden 300 Gewichtsteile Polyäthylenglykol vom Molekulargewicht etwa 25 000 bei 90°C Wasserbadtemperatur aufgeschmolzen. Zu dieser Schmelze werden 50 bis 100 Gewichtsteile einer Lösung von 1700 Gewichtsteilen Vinylacetat und 16 Gewichtsteilen Dibenzoylperoxyd gegeben. Nach kurzer Zeit setzt die Polymerisation ein, und der Rest obiger Lösung wird im Laufe von 1 Stunde unter ständigem langsamem Rühren zugetropft.

5 Minuten nach dem Ende des Monomerenzulaufs werden 600 Gewichtsteile Methanol langsam in das Reaktionsgemisch eingetropft. Anschließend wird die Entlüftung des Reaktionskessels geschlossen und im Kessel mit Stickstoff ein Druck von 0,5 bis 1,5 atü erzeugt. Bei diesem Druck und einer Wasserbadtemperatur von 80 bis 90°C wird die Polymerisation 6 Stunden unter langsamem Rühren zu Ende geführt. Nach Abkühlung und Entlüftung wird die entstandene Polymerisatlösung mit 2000 Gewichtsteilen Methanol verdünnt.

Diese Lösung wird nach einer Feststoffgehaltsbestimmung mit Methanol auf genau 40 Gewichtsprozent Feststoffgehalt eingestellt.

Partielle Verseifung bzw. Umesterung

478 Gewichtsteile der obigen 40%igen Polymerisatlösung werden in einem Rührkessel mit Rückflußkühler, der auf Destillation geschaltet werden kann, unter Röhren bei 20°C versetzt mit 5,92 Gewichtsteilen einer 14,45%igen Lösung von Natriumhydroxyd in Methanol, nach etwa 40 Minuten setzt die »dicke Phase« ein, d. h., das entstandene Verseifungsprodukt ist in Methanol unlöslich geworden und bildet vorübergehend ein zähes Gel. Dieser Zeitpunkt ist auf $\pm \frac{1}{2}$ Minute genau bestimmbar. 23 Minuten nach Eintritt dieser »dicken Phasen« wird in das nun krümelig gewordene Reaktionsprodukt eine Lösung von 1,5 Gewichtsteilen Essigsäure in 35 Gewichtsteilen Methanol eingerührt.

Nach 15 Minuten wird der Kühler auf Destillation geschaltet und in einem Vakuum von 40 Torr bei 50°C Wasserbadtemperatur unter Röhren sämtliches Lösungsmittel entfernt.

Es hinterbleiben 120 Gewichtsteile eines farblosen, feinpulvigen modifizierten Polyvinylalkohols, dessen Makromoleküle folgende durchschnittliche Zusammensetzung besitzen:

Vinylacetateinheiten	27%
Vinylalkoholeinheiten	47%
Athylenglykoleinheiten	26%

Beispiel 4

Die hier nicht beanspruchte Herstellung des Ausgangspfropfpolymerisates geschieht wie folgt:

In einem durch ein Wasserbad beheizbaren Kessel, der mit einem Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Stickstoffanschluß ausgerüstet ist, werden 150 Gewichtsteile Polyäthylenglykol, das an den Endhydroxylgruppen mit einem Diisocyanat umgesetzt ist und das ein Molekulargewicht von etwa 50 000 besitzt, unter einer Stickstoffatmosphäre aufgeschmolzen. Zu dieser Schmelze wird dann bei 90°C Badtemperatur und unter Röhren eine Lösung von 850 Gewichtsteilen Vinylacetat, 8 Gewichtsteilen Dibenzoylperoxyd und 250 Gewichtsteilen Methanol langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird an-

schließend 6 Stunden bei einer Badtemperatur von 95°C und unter einer Stickstoffatmosphäre von 1,5 atü auspolymerisiert.

Anschließend wird der Ansatz mit Methanol auf einen Feststoffgehalt von 40% verdünnt.

Verseifung bzw. Umesterung

In einem Kessel, der mit einem Thermometer und einem

10 Rührwerk versehen ist, werden 1000 Gewichtsteile der, wie oben beschrieben, hergestellten 40 Gewichtsprozentigen methanolischen Pfropfpolymerisatlösung vorgelegt und bei 20°C unter Röhren 13,4 Gewichtsteile einer 15 Gewichtsprozentigen Lösung von Natriumhydroxyd in Methanol zugegeben. Nach etwa 30 Minuten beginnt die Viskosität sich stark zu erhöhen, und der Rührer wird abgestellt. Die Reaktion wird 4 Stunden lang bei 20°C durchgeführt. Zu diesem Zeitpunkt wird die Verseifung abgebrochen durch Zugabe von 3,5 Gewichtsteilen Eisessig, gelöst in 110 Gewichtsteilen Methanol.

15 Der Ansatz wird anschließend im Vakuum bei 80°C getrocknet, wobei der erfundungsgemäße modifizierte Polyvinylalkohol als Pulver anfällt. Die analytische Untersuchung des Reaktionsproduktes ergibt, daß es sich 20 wie folgt zusammensetzt:

Polyvinylacetateinheiten	27%
Polyvinylalkoholeinheiten	48%
Polyäthylenglykoleinheiten	25%

Beispiel 5

In der im Beispiel 4 beschriebenen Apparatur und nach der im Beispiel 4 beschriebenen Methode wird eine Pfropfpolymerisatlösung hergestellt aus

620 Gewichtsteilen Polyäthylenglykol vom Molekulargewicht 25 000
1380 Gewichtsteilen Vinylacetat
14 Gewichtsteilen Dibenzoylperoxyd
138 Gewichtsteilen Methanol

Verseifung bzw. Umesterung

Die, wie oben beschrieben, hergestellte Pfropfpolymerisatlösung wird im gleichen Reaktionsgefäß mit 862 Gewichtsteilen Methanol verdünnt und bei 20°C unter Röhren mit 91 Gewichtsteilen einer 15%igen methanolischen Natriumhydroxydlösung versetzt.

45 Die Reaktion ist in 4 Stunden beendet. Anschließend wird das Reaktionsgemisch einer Wasserdampfdestillation unterworfen, bei der das entstandene Methanol-Methylacetat-Gemisch abdestilliert wird und eine wäßrige Lösung des modifizierten Polyvinylalkohols zurückbleibt. Der entstandene modifizierte Polyvinylalkohol besitzt 50 folgende Zusammensetzung:

Polyvinylalkoholeinheiten	44,0%
Polyvinylacetateinheiten	8,0%
Polyäthylenglykoleinheiten	48,0%

Beispiel 6

Pfropfpolymerisat

60 In der im Beispiel 4 beschriebenen Apparatur und nach der im Beispiel 4 beschriebenen Methode wird eine Pfropfpolymerisatlösung hergestellt aus

820 Gewichtsteilen Polyäthylenoxyd vom Molekulargewicht 4000
1180 Gewichtsteilen Vinylacetat
12 Gewichtsteilen Dibenzoylperoxyd

Verseifung bzw. Umesterung

In dem gleichen Reaktionsgefäß, in dem die Herstellung des Ppropfpolymerisats geschieht, wird die Ppropfpolymerisatschmelze in 3700 Gewichtsteilen Methanol gelöst und durch Zugabe von 78 Gewichtsteilen einer methanolischen Natriumhydroxydlösung umgeestert. Die Umesterung ist in 5 Stunden beendet. Die Aufarbeitung erfolgt, wie im Beispiel 5 beschrieben. Der modifizierte Polyvinylalkohol besitzt folgende Zusammensetzung:

Polyvinylalkoholeinheiten	35,7%
Polyvinylacetateinheiten	0,9%
Polyäthylenglykoleinheiten	63,4%

Beispiel 7

Als Ausgangsprodukt dient die, wie im Beispiel 5 beschrieben, hergestellte Ppropfpolymerisatlösung. ¹⁵

Verseifung bzw. Umesterung

1000 Gewichtsteile der Ppropfpolymerisatlösung werden mit 1692 Gewichtsteilen Methanol verdünnt. ²⁰

Zu dieser Lösung werden 30 Gewichtsteile einer 78%igen Schwefelsäure, die in 30 Gewichtsteilen Methanol gelöst sind, gegeben.

Die Reaktion wird bei einer Wasserbadtemperatur von 58°C unter ständigem Rühren durchgeführt und ist nach etwa 15 Stunden beendet. ²⁵

Anschließend wird die Schwefelsäure mit methanolischer Natriumlauge neutralisiert und in das Reaktionsgemisch Wasserdampf eingeleitet, wobei ein Methanol-Methylacetat-Gemisch abdestilliert und eine wäßrige Lösung des modifizierten Polyvinylalkohols zurückbleibt. Der modifizierte Polyvinylalkohol besitzt folgende Zusammensetzung:

Polyvinylalkoholeinheiten	46,3%
Polyvinylacetateinheiten	2,8%
Polyäthylenglykoleinheiten	50,9%

Beispiel 8

Herstellung des hier nicht beanspruchten Ausgangs-Ppropfpolymerisates ⁴⁰

In einem Kneter mit Rückflußkühler werden 174 Gewichtsteile Polyäthylenglykol, dessen 1%ige wäßrige Lösung bei 20°C eine Viskosität von 4000 cP besitzt, in 1275 Gewichtsteilen Methanol bei 70°C unter Stickstoff gelöst. ⁴⁵

Zu dieser Lösung werden allmählich 177 Gewichtsteile Vinylacetat, welches 1,8 Gewichtsteile Dibenzoylperoxyd gelöst enthält, eingetragen und das Reaktionsgemisch 30 Stunden bei Rückflußtemperatur geknetet. ⁵⁰

Partielle Verseifung bzw. Umesterung

Unter weiterem Kneten werden bei 50°C 20 Gewichtsteile einer 15gewichtsprozentigen Lösung von Natriumhydroxyd in Methanol dem Ansatz zugemischt.

Nach 5stündigem Kneten bei 55°C wird das Alkali mit Essigsäure neutralisiert und in das Reaktionsgemisch Wasserdampf eingeblasen unter gleichzeitigem Abdestillieren des Methanols und des entstandenen Methylacetats.

- 5 Es wird eine 6%ige wäßrige Lösung des modifizierten Polyvinylalkohols erhalten. Ein aus dieser Lösung gegossener Film ist milchig-trübe, ähnlich wie ein Film aus dem im Ausgangsprodukt verwendeten Stammpolymeren; seine Reißfähigkeit ist jedoch um ein Vielfaches größer als
- 10 die eines Filmes aus dem Stammpolymeren bei gleicher Dehnung.

Der erhaltene modifizierte Polyvinylalkohol enthält, im Makromolekül eingebaut, 20,7 Gewichtsprozent Polyvinylalkohol und 2,1 Gewichtsprozent Polyvinylacetat.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Weitere Ausbildung des Verfahrens zur Herstellung modifizierter Polyvinylalkohole aus einem Ppropfpolymerisat von einem oder mehreren Vinylresten und gegebenenfalls anderen mit Vinylresten mischpolymersationsfähigen Verbindungen auf Polyalkylen-glykolen gemäß Patent 1 081 229, dadurch gekennzeichnet, daß das Ppropfpolymerisat in an sich bekannter Weise so weit verseift bzw. umgeestert wird, daß der entstandene modifizierte Polyvinylalkohol bereits kalt wasserlöslich ist, jedoch weniger als 50 Gewichtsprozent an Polyvinylalkoholeinheiten enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die genannten Ppropfpolymerisate alkalisch teilweise verseift werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß Ppropfpolymerisate auf Polyäthylenglykolen verseift bzw. umgeestert werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß Ppropfpolymerisate auf wasserlöslichen oxäthylierten Polypropylenglykolen oder höheren Homologen des Polypropylenglykols verseift bzw. umgeestert werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß Ppropfpolymerisate auf beiderseits oder einfach an den Endhydroxylgruppen verätherten oder veresterten wasserlöslichen Polyalkylen-glykolen bzw. auf wasserlöslichen Polyalkylen-glykolderivaten, bei denen eine oder beide Hydroxylgruppen durch mono- oder polyfunktionelle Amine oder Amide substituiert sind, bzw. auf wasserlöslichen Umsetzungsprodukten von Polyalkylen-glykolen mit Mono- oder Polyisocyanaten verseift bzw. umgeestert werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß Ppropfpolymerisate auf organisch oder anorganisch substituierten wasserlöslichen Polyalkylen-glykolen verseift bzw. umgeestert werden.